

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-055457

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

**G03F 7/039  
H01L 21/027**

(21)Application number : 2001-164538

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 31.05.2001

(72)Inventor : BRAINARD ROBERT L  
SZMANDA CHARLES R

(30)Priority

Priority number : 2000 208458 Priority date : 31.05.2000 Priority country : US

**(54) PHOTORESIST FOR IMAGING WITH HIGH ENERGY RADIATION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist capable of exhibiting so enhanced sensitivity and resolution that it is useful for imaging with a high energy radiation source such as EUV (extreme-ultraviolet radiation), electron beams, ion beams or X-rays.

SOLUTION: The photoresist preferably contains a photo-acid generating compound at a higher concentration as compared with another resist compound. A chemical amplification positive type photoresist which exhibits enhanced photo-acid generating efficiency in exposure with high energy light may be used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-55457  
(P2002-55457A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数40 O L 外国語出願 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2001-164538 (P2001-164538)

(22) 出願日 平成13年5月31日 (2001.5.31)

(31) 優先権主張番号 60/208458

(32) 優先日 平成12年5月31日 (2000.5.31)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー  
Shipley Company, L.  
L. C.

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州  
マルボロ フォレスト・ストリート455

(72) 発明者 ロバート・エル・ブレナード

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01778,  
ウェーランド, ウォーレス・ロード・15

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー放射線でのイメージング用フォトレジスト

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 EUV、電子ビーム、イオンビーム及びX線放射等の高エネルギー放射線源でのイメージングに有用な向上した感受性及び解像度を発揮することができるフォトレジストの提供。

【解決手段】 本発明の好ましいレジストは、主として他のレジスト化合物と比較して高濃度のフォト酸発生化合物を有する。更なる態様においては、高エネルギー露光に際して向上したフォト酸発生効効率を発揮する化学増幅ポジ型フォトレジストが用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 基体に化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物のコーティング層を適用し、そのフォトレジスト組成物は樹脂及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含み、そこで1以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約5重量パーセントの濃度で存在し；

(b) 約160nm未満の波長を有する放射線、又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でフォトレジストコーティング層を露光する：ことを含む基体にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項2】(a) 基体に化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物のコーティング層を適用し、そのフォトレジスト組成物はフェノール樹脂及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含み、その樹脂は少なくとも三つの別個の繰返し単位を含むものであり；

(b) 約160nm未満の波長を有する放射線、又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でフォトレジストコーティング層を露光する：ことを含む基体にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項3】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約5重量パーセントの濃度で存在する請求項2に記載の方法。

【請求項4】フォトレジストコーティング層が、EUV放射線で露光される請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】フォトレジストコーティング層が、電子ビーム又はイオンビーム放射線で露光される請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】フォトレジストコーティング層が、X線放射線で露光される請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約6重量パーセントの濃度で存在する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約8、9又は10重量パーセントの濃度で存在する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約12重量パーセントまでの濃度で存在する請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約10から約15重量パーセントの濃度で存在する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】1以上のフォト酸発生剤化合物が、イオ

ン性化合物である請求項1乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】1以上のフォト酸発生剤化合物が、非イオン性化合物である請求項1乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】1以上のフォト酸発生剤化合物が、オニウム化合物、イミドスルホネート化合物、N-スルホンオキシイミド化合物、スルホネートエステル化合物、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物及び／又はハロゲン化非イオン性化合物又はこれらの混合物である請求項1乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】1以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりハロアルキルスルホン酸を生成する請求項1乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】1以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりベルフルオロスルホン酸を生成する請求項1乃至10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】樹脂が、フェノール単位を含有するポリマーを含む請求項1乃至15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項17】樹脂が、フェノール単位及びフォト酸レイビルアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項1乃至15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項18】樹脂が、1) フェノール単位、2) フェニル単位及び3) フォト酸レイビルアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項1乃至15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項19】樹脂が、アセタール、ケタール又はオルトエステル基を含有するポリマーを含む請求項1乃至18のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】樹脂及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含む化学増幅フォトレジスト組成物であって、1以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約5重量%又はそれより大の濃度で存在し、且つフォトレジストは100nm未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でイメージ可能である組成物。

【請求項21】基体への化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物であって、そのフォトレジスト組成物は、フェノール樹脂及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含み、その樹脂は少なくとも三つの別個の繰返し単位を含み、フォトレジストコーティング層は、約160nm未満の波長の放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線での露光に際し、ディルC-パラメーターで測定したフォト酸発生効率が、単にフェノール単位及びアクリレート繰返し単位のみを含有するポリマーに対して向上されている、組成物。

【請求項22】1以上のフォト酸発生剤化合物が、少なくとも約5重量パーセントの濃度で存在する請求項21に記載のフォトレジスト。

【請求項23】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約8重量パーセントの濃度で存在する請求項20又は21に記載のフォトレジスト。

【請求項24】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約10重量パーセントの濃度で存在する請求項20又は21に記載のフォトレジスト。

【請求項25】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約12重量パーセントを超えない濃度で存在する請求項20又は21に記載のフォトレジスト。

【請求項26】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約10から約15重量パーセントの濃度で存在する請求項20又は21に記載のフォトレジスト。

【請求項27】1以上のフォト酸発生剤化合物が、イオン性化合物である請求項20乃至26のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項28】1以上のフォト酸発生剤化合物が、非イオン性化合物である請求項20乃至27のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項29】1以上のフォト酸発生剤化合物が、オニウム化合物、イミドスルホネート化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物、スルホネートエステル化合物、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物及び／又はハロゲン化非イオン性化合物又はこれらの混合物である請求項20乃至26のいずれか一つに記載のフォトレジスト方法。

【請求項30】1以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりハロアルキルスルホン酸を生成する請求項20乃至29のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項31】1以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりペルフルオロスルホン酸を生成する請求項20乃至29のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項32】樹脂が、フェノール単位を含有するポリマーを含む請求項20乃至31のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項33】樹脂が、フェノール単位及びフォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項20乃至31のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項34】樹脂が、1)フェノール単位、2)フェニル単位及び3)フォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項20乃至31のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項35】樹脂が、アセタール、ケタール又はオルトエステル基を含有するポリマーを含む請求項20乃至

34のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項36】樹脂及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含むネガティブフォトレジスト組成物であって、1以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約5重量%の濃度で存在し、且つフォトレジストは約160nm未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でイメージ可能である、組成物。

【請求項37】1以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約6、7、8、9、10、11又は12重量パーセントの濃度で存在する請求項36に記載のフォトレジスト。

【請求項38】請求項20乃至37のいずれか一つのフォトレジスト組成物を被覆させた基体を含む製品。

【請求項39】基体が、マイクロエレクトロニクスウェーハ基体である請求項38に記載の製品。

【請求項40】フォトレジストコーティングが、約160nm未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線で画像化されている請求項38又は39に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、EUV、電子ビーム、イオンビームおよびX線放射線などの高エネルギー放射線源でのイメージングに有用なフォトレジストに関する。本発明のレジストは、斯かる高エネルギーイメージングに際し向上した感受性及び解像度を発揮することができる。本発明の好ましいレジストは、他のレジスト化合物と比較して高濃度のフォト酸発生剤化合物を有するものとして特徴付けられる。

【0002】フォトレジストは、イメージを基体に転移させるための感光性フィルムである。それらは、ネガ型又はポジ型イメージを形成する。基体にフォトレジストを塗布した後で、コーティングがパターン化されたフォトマスクを通して紫外線等の活性化エネルギー源で露光され、フォトレジストコーティングにおいて潜像を形成する。フォトマスクは、下層をなす基体に転移が望まれるイメージを画定する活性化放射線に対し、不透過な及び透過性の領域を有する。レリーフイメージは、レジストコーティングにおいて潜像パターンを現像することにより提供される。フォトレジストの使用は、例えば、デフォレスト著、「フォトレジスト材料と方法」、マグローヒルブックカンパニー、ニューヨーク(1975)及びモロウ著、「半導体リソグラフィ、原理、実施及び材料」、ブレナムプレス、ニューヨーク(1988)に一般的に記載されている。

【0003】公知のフォトレジストは、多くの既存の商業的用途に十分な解像度と大きさを有する形状を提供することができる。しかしながら、他の多くの用途について、サブミクロン次元の高度に解像されたイメージを提

供することができる新しいフォトレジストの必要性が存在する。エレクトロニクス工業は、常に絶えずより小型化された次元の回路パターンを創造するという、例えば、より大きな回路密度及び向上したデバイス性能を提供する手段を求めている。

【0004】結果的に、ますますより短い波長の放射線でフォトイメージされ得るフォトレジストに対する関心が増加した。例えば、(ArF露光器によって提供される)193nmでの露光は、約0.2ミクロン以下の幅を持つレジストライン及びスペースのような小さな形状の非常に改善された解像度を提供することができる。

【0005】より短い波長(より高いエネルギー)の放射線でさえ、むしろより小さな解像されたレジストイメージを形成する可能性を提供する。例えば、EUV(極紫外線)、電子ビーム、イオンビーム及びX線放射線での露光は、極めて小さな、高度に解像されたレジストイメージを形成する可能性を提供し、次により高い回路密度及び向上した性能のマイクロエレクトロニックデバイスの製造を可能にすることができる。

【0006】しかしながら、現在のレジスト組成物は、典型的にはそのような高エネルギー露光に好適ではない、即ち、これらの現在のレジスト材は、EUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線の高エネルギー源の露光に際し許容可能なリトグラフィック性能を提供しない。

【0007】従って、よく解像された、小さなディメンジョンの形状のものを提供することができるフォトレジスト組成物を有することは望ましいことである。特に、EUV、電子ビーム、イオンビーム及びX線等の高エネルギー放射線で有効にイメージされ得るフォトレジスト組成物を有することは望ましい。

【0008】我々は、EUV、電子ビーム及び/又はX線をはじめとする高エネルギー放射線で有効にイメージされ得る新規なフォトレジスト組成物を見出した。

【0009】第一の態様において、本発明のフォトレジストは、レジストの全ての他の固体成分(即ち、溶媒キャリアを除く全ての成分)の濃度と比較して高濃度の1以上のフォト酸発生化合物を有するものとして特徴付けられることができる。

【0010】我々は、驚くべきことに、有意に増加した濃度のフォト酸発生化合物が高エネルギー放射線、例えば、約160nmより短い波長又はより典型的には約100nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線での露光により作られるレジストイメージの解像度を、非常に向上させることができることを見出した。

【0011】例えば、我々は、レジスト組成物の全固形分の重量を基準として約5重量パーセントより大のPAG濃度、より好ましくは、レジスト組成物の全固形分の重量を基準として少なくとも約6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14又は15重量パーセントのPA

G濃度を有するレジストが、EUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線等の高放射線エネルギーでイメージされることができ、ラインエッジ粗さの減少した形状をはじめとする、劇的に解像度の向上されたレジスト形状を与えることを見出した。特に、好ましい本発明のレジストは、レジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約8から12重量パーセントのPAG濃度を有する。

【0012】193nm又は248nm等のより低いエネルギー露光においては、斯かる高いPAG濃度は、過剰のPAG吸収につながり、それ故、受け入れられない。従って、本発明に基づく高いPAG濃度の使用は、慣用の実施からの直感に反しており、明らかに予期せぬ結果を提供する。

【0013】本発明の更なる態様においては、化学増幅ポジ型フォトレジストは、フェノール単位及びアルキルアクリレート単位の繰返し単位からなる、デブロッキング樹脂を含むいままでのレジストのような従前の共重合レジストと比較して、高エネルギー露光に際し向上したフォト酸発生効率(photoacid generating efficiency)を発揮するものが提供される。斯かる向上したフォト酸発生効率を付与するのに好ましい樹脂は、フェノール繰返し単位を含むターポリマー(即ち、三つの別個の繰返し単位)又は他のより高次(4以上の別個の繰返し単位)のポリマーであり、好ましくは次の3種の繰返し単位: i) フェノール単位、ii) ヒドロキシ環状置換基を含まないフェニル単位及びiii) フォト酸レイビル(photo-acid labile)単位、特にt-ブチルアクリレートのような(アルキルメタクリレートを含む)アルキルアクリレートを含むものである。

【0014】我々は、斯かるフェノールターポリマー又は他のより高次の樹脂等を含むレジストは、高エネルギー放射線、例えば、約160nmより短い波長又はより典型的には約100nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線での露光に際し、より鋭敏(増加したフォト酸発生効率)であることができることを意外にも見出した。

【0015】斯かるレジストのフォト酸発生効率の増加は、248nmイメージング放射線等のより低いエネルギー放射線を使用して達成されるフォト酸発生と比較して劇的であり得る。このような酸発生効率は種々の方法、例えば、ディルC-パラメーター(Dill C-Parameter)塩基滴定法又は蛍光吸収法等により決定され得る。

【0016】ここで使用されているように、ディルC-パラメーターは、照射線量の関数として、フォトレジスト中でフォト酸が発生する速度の尺度である一次速度定数を意味する。ディルC-パラメーターは、複数のレジスト、例えば、PAGに関し0から10モル%の塩基を

含む以外は同一である3から6種のレジストを調製することにより測定されることができる。現像後レジストを除去するのに必要とされるエネルギー ( $E_0$ ) が、次に測定される。除去エネルギーに対する塩基濃度のプロットは、直線となる。その直線の勾配は、照射線量の逆数としての単位で、ディルC - パラメーター (例えば、 $\text{cm}^2/\text{mJ}$  又は  $\text{cm}^2/\text{uC}$ ) を提供する。

【0017】本発明は、また、両態様を統合したレジスト、即ち、高いPAG相対濃度及びフォト酸発生効率向上フェノールターポリマー又は他のより高次のポリマーを含むレジストを含む。そのようなレジスト系は、高エネルギー放射線、例えば、約160nmより短い波長又はより典型的には約100nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線でのイメージ様野の露光により、特に良好なリトグラフィック結果を提供した。

【0018】一般に本発明のフォトレジストは、樹脂成分及び1以上のフォト酸発生化合物 (PAG) を含む。

【0019】広範囲の種類のフォト酸発生化合物が、本発明のフォトレジストに使用されることができ、フォト酸発生化合物にはオニウム塩、特にスルホニウム及びヨードニウム化合物のようなイオン性PAG、並びにイミドスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、スルホネートエステル、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物、ハロゲン化非イオン性化合物等の非イオン性PAG化合物が含まれる。特に本発明のレジストに使用される好ましいPAGは、光活性化によりハロC<sub>1</sub> ~ C<sub>1</sub>。アルキルスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、好ましくはフルオロC<sub>1</sub> ~ C<sub>1</sub>。アルキルスルホン酸、より更に好ましくはトリフルック酸 (triflic acid) 等のパーフルオロC<sub>1</sub> ~ C<sub>1</sub>。アルキルスルホン酸を発生する。

【0020】本発明の好ましいレジストは、化学増幅ポジ型レジストであり、特に、水性現像液中でレジストのコーティング層の露光領域を非露光領域よりも、より水溶性にする1以上の組成物成分の酸レイビルのフォト酸により促進されたデプロテクション反応を行うポジ型レジストが好ましい。エステルのカルボキシ酸素に共有結合した、第三級非環状アルキル炭素又は第三級脂環式炭素を含むエステル基は、本発明のフォトレジストに採用される樹脂の一般に好ましいフォト酸レイビル基である。

【0021】詳述したように、本発明の特に好ましいポジ型フォトレジストは、ここで開示されるように高濃度でPAGを含み、フェノール単位を含む樹脂を含む。

【0022】特に本発明のレジストに使用する好ましい樹脂としては、特に248nmにおけるイメージングに好適な、化学増幅ポジ型レジストを提供することができる、酸レイビル基を含有するフェノール樹脂があげられる。この種の特別に好ましい樹脂としては、ビニルフェ

ノール及びアルキルアクリレートの重合単位を含有するポリマーが含まれ、そこで重合されたアルキルアクリレート単位は、フォト酸の存在下でデブロッキング反応を行うことができるものである。フォト酸により誘起されるデブロッキング反応を行うことができるアルキルアクリレートの例としては、例えば、ここで参照として導入される米国特許第6,042,997号及び第5,492,793号においてのポリマーのような、フォト酸による誘導反応を行うことができる、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート及び他の非環状アルキル及び脂環式アクリレートが含まれる。

【0023】上記のように、本発明のレジストにおいて使用するのに特に好ましいものはフェノール/アクリレート樹脂であり、ビニルフェノール；任意に置換されたビニルフェニル (たとえばスチレン) であって環置換されたヒドロキシ基またはカルボキシ基を有しないもの；上記のデブロッキング基、すなわち *t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート及び他の非環状アルキル及び脂環式アクリレートのような、アルキルアクリレート；の重合された単位を含むターポリマーまたはより高次のポリマーである。そのようなポリマーは、米国特許第6,042,997号に開示され、該特許は本明細書の一部として参照される。本発明のレジストに使用されるより更に好ましい樹脂は、フォト酸と反応するであろうアセタール、ケタール及び/又はオルトエステル部位を含む繰返し単位を含有し、好ましくは、フェニル又はフェノール基等の芳香族繰返し単位を任意に更に含むものである。

【0024】一般に本発明のポジ型レジストに使用される最も好ましい樹脂は、ビニルフェノール、スチレン及び *t*-ブチルアクリレート又は *t*-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートの重合によって提供されるポリマーのような、フェノール単位；フェニル単位 (ヒドロキシ置換基は無い)；フォト酸レイビルアルキルアクリレート (メタクリレートを含む) 単位を含有するターポリマーである。これらの単位の好ましいモル比は、約55から約80モルパーセントのフェノール単位、約10から約30モルパーセントフェニル単位、及び約10から40モルパーセントのアルキルアクリレート単位；より好ましくは約60から約75モルパーセントのフェノール単位、約15から25モルパーセントのフェニル単位、及び約15から25モルパーセントのアルキルアクリレート単位を含むものである。

【0025】本発明は、また、ネガ型レジスト、特に化学増幅ネガ型フォトレジスト、即ち、非露光領域より露光された領域のレジストのコーティング層をより現像液に溶けにくくするような、フォト酸により促進された架

10

20

30

40

50

橋反応を行うネガ型レジスト組成物を含む。これらのレジストは、また、上記したような高濃度でPAGを含む。

【0026】本発明のレジストには、PAG化合物単独、又は別個のPAGの混合物、典型的には2又は3の異なるPAGの混合物、より典型的には全部で2個の別個のPAGよりなる混合物が含まれることができる。斯かるPAG混合物を含むフォトレジストは、さらに向上したリトグラフィック性能を発揮する能力を有する。

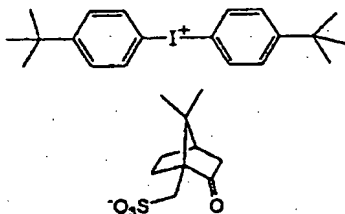
【0027】本発明は、また、本発明のフォトレジストのレリーフイメージを形成する方法であって、0.2ミクロン以下、又は0.1ミクロン以下の大きさのような、4分の1ミクロン以下の大きさの高度に解像されたパターン化されたフォトレジストイメージ（例えば、本質的に垂直のサイドウォールを有するパターン化されたライン）を形成する方法を含むものである。

【0028】本発明は、更にその上に被覆された本発明のフォトレジスト及びレリーフイメージを有するマイクロエレクトロニックウェーハ又はフラットパネルディスプレイ基板を含む製品を提供する。本発明の他の態様は、下記に示される。

【0029】上記のように、本発明のレジストは、多様な種類のPAGを含有することができる。本発明の第一の態様においては、1以上のPAGはここで開示されたように比較的高濃度で存在する。

【0030】オニウム塩は、一般に本発明に従った使用に好ましいPAGである。好適なオニウム塩の例として\*

1



【0035】このような化合物は、上記PAG1の合成が詳述されているヨーロッパ特許出願96118111.2号（公開番号第0783136号）に記載されているようにして調製されることができる。

【0036】上述したカンファースルホネート基以外のアニオンと錯体化された上記二つのヨードニウム化合物1及び2も又好適である。特に、好ましいアニオンには式 $\text{RSO}_3^-$ であるものが含まれ、ここでRはアダマンタン、アルキル（例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル）及びパーフルオロ（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル）、特にペルフルオロオクタンスルホネート及びペルフルオロノナンスルホネート等のペルフルオロ対アニオンである。

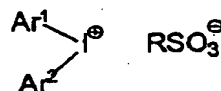
【0037】スルホニウム塩は、特に本発明のレジスト用に好適なイオン性フォト酸発生剤であり、たとえば次

\*は、例えば、ハロニウム塩、第四級アンモニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩及びスルホキソニウム塩又はセレンニウム塩が含まれる。オニウム塩は米国特許第4,442,197号；4,603,101号；及び4,624,912号等の文献に記載されている。

【0031】一般に好ましいオニウム塩としては、ヨーロッパ出願0708368A1号に記載されたようなヨードニウム塩フォト酸発生剤があげられる。斯かる塩には、次式で表されるものが含まれる：

【0032】

【化1】

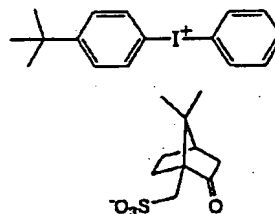


【0033】ここで、 $\text{Ar}^1$  及び  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に置換した又は非置換アリール基を表す。アリール基の好ましい例としては、フェニル又はナフチルのような $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  単環式又は縮合環アリール基が含まれる。アリール基についての置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が含まれる。

【0034】

【化2】

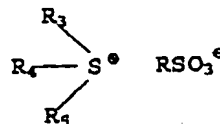
2



式の化合物である：

【0038】

【化3】

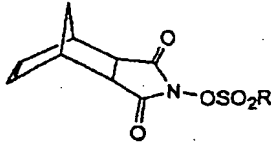


【0039】ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、それぞれ独立に置換又は非置換アルキル基又はフェニル等のアリール基である。上記式のそれぞれに関して、置換又は非置換アルキル基及びアリール基の好ましい例としては、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル基及びそれらの置換誘導体である。アルキル基についての置換基

の好ましい例としては、 $C_1 \sim C_8$ 。アルコキシ基、 $C_1 \sim C_8$ 。アルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、及びハロゲン原子が含まれる。アリール基についての置換基の好ましい例としては、 $C_1 \sim C_8$ 。アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_8$ 。ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ 。シクロアルキル基及び $C_1 \sim C_8$ 。アルキルチオ基が含まれる。 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の内の二つは、その単結合又は置換基を介して互いに結合することができる。

【0040】本発明のレジストに使用される追加の好ましいフォト酸発生剤には、次式の化合物のようなイミドスルホネートが含まれる：

【化4】

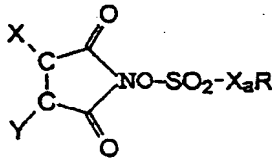


【0041】ここで、Rは、カンファー、アダマンタン、アルキル（例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 。アルキル）及びベルフルオロ（ $C_1 \sim C_{10}$ 。アルキル）等のベルフルオロアルキル、特に、ベルフルオロオクタンスルホネート及びベルフルオロノナンスルホネート等のベルフルオロ基である。特に好ましいPAGとしては、N-[(ベルフルオロオクタンスルホニル)オキシ]-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド及びN-[(トリフルオロメチルスルホニル)オキシ]-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドが含まれる。

【0042】N-スルホニルオキシイミドフォト酸発生剤もまた、本発明のレジスト組成物における使用に適しており、次式の化合物等の国際出願WO94/10608号で開示されたN-スルホニルオキシイミドを含んでいる：

【0043】

【化5】

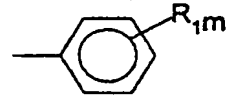


【0044】ここで、炭素原子は単一、二重又は芳香族結合を有する2炭素構造を形成し、又は代替的に、それらは3炭素構造を形成する、このとき、その環は、5員環の代わりに6員環になる； $XaR$ は、 $-C_nH_{2n+1}$ 、ここで $n=1$ から8、 $-C_nF_{2n+1}$ 、ここで $n=1$ から8、カンファー置換基、-2-(9,10-ジエトキシアントラセン)、 $-(CH_2)_n$ 、 $-Z$ 又は $-(CF_2)_n$ 、 $-Z$ 、ここで、 $n=1$ から4及びここで、 $Z$ は、H、 $C_1 \sim C_8$ 。アルキル、カンファー置換基、

2-(9,10-ジエトキシアントラセン、又はフェニル等のアリールである；X及びYは、(1)1以上のヘテロ原子を含有することができる単環式又は多環式環を形成する、又は(2)縮合芳香族環又は(3)独立して水素、アルキル又はアリール、又は(4)別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合され得る、又は(5)ポリマー鎖又は骨格に結合され得る、又は次式を形成する、

【0045】

【化6】

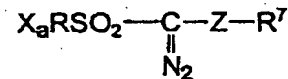


【0046】ここで、 $R_1$ は、H、アセチル、アセトアミド、1から4の炭素を有するアルキル（ $m=1$ から3）、 $NO_2$ （ $m=1$ から2）、F（ $m=1$ から5）、 $Cl$ （ $m=1$ から2）、 $CF_3$ （ $m=1$ から2）及び $OC_2H_5$ （ $m=1$ から2）、及びそれらの混合物（ $m=1$ から5）からなる群から選択されるものであり、ここでX及びYは、(1)1以上のヘテロ原子を含有することができる、環式又は多環式環を形成する、又は(2)縮合芳香族環又は(3)独立して水素、アルキル又はアリール、又は(4)別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合され得る、又は(5)ポリマー鎖又は骨格に結合され得る。

【0047】本発明のレジストにおける使用に適した別の種類のフォト酸発生剤には、米国特許第5,558,976号で開示されたもののようなジアソスルホニルPAGが含まれる。これらのフォト酸発生剤の代表的な例としては、次式のものが含まれる：

【0048】

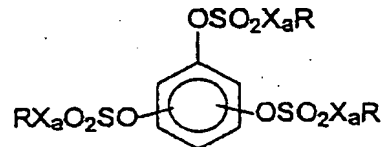
【化7】



【0049】ここで、 $XaR$ は、好ましくは任意にハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ 。アルキル、 $C_1 \sim C_8$ 。アルコキシ、又は $C_1 \sim C_8$ 。ハロアルキルで置換されたフェニルであり、 $R^7$ は、1から10の炭素原子を有する直鎖、分岐した又は環状アルキル基及び、 $Z$ は、スルホニル基又はカルボニル基である：

【0050】

【化8】



【0051】ここでRは、上で定義したとおりである；

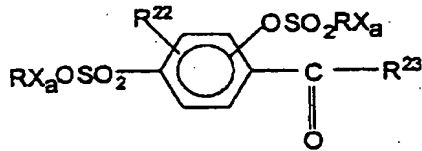


13

及び次式

【0052】

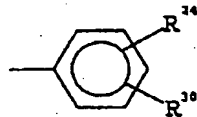
【化9】



【0053】ここで $R^{22}$ は、水素、ヒドロキシル又は式 $X \cdot RSO_2O \cdot$ で表される基であり、ここで $X \cdot R$ は、上記の通りであり、及び $R^{23}$ は、1から5の炭素原子を有する直鎖、又は分岐アルキル基又は次式で表される基：

【0054】

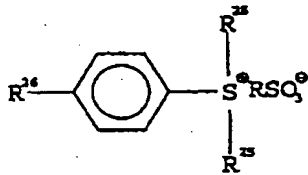
【化10】



【0055】ここで $R^{24}$ 及び $R^{30}$ は、独立して水素原子、ハロゲン原子、1～5の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル基、1～5の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルコキシ基又は次式によって表される基である。

【0056】

【化11】



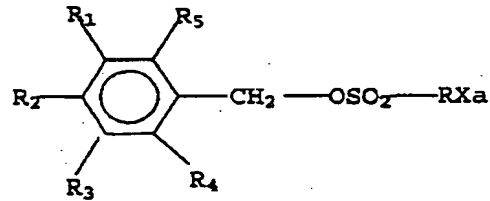
【0057】ここで $R^{25}$ は、独立して1～4の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアルアルキル基である；及び $R^{26}$ は、水素原子、ハロゲン原子又は1～6の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルキル基である。

【0058】ニトロベンジルをベースとしたフォト酸発生剤は、また、本発明のレジストのPAG成分として採用されることができ、それらには公開されたEPO出願EP0717319A1号に開示されたものが含まれる。好ましいニトロベンジルをベースとした化合物としては、次式のものが挙げられる：

【0059】

【化12】

14

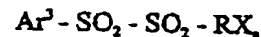


【0060】ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のそれぞれは、個々に水素及び1～4の炭素原子を有する低級アルキル基からなる群より選択されるものであり； $R_4$ 及び $R_5$ は、個々に $CF_3$ 及び $NO_2$ からなる群から選択されるものであり、及び $RX_a$ は、任意に置換された炭素環状アリール、特に2、3及び4の位置の置換基が水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、環について5及び6の位置が $CF_3$ 、 $NO_2$ 及び $SO_3R$ から選択されるフェニルのような任意に置換されたフェニルであり、ここで $R$ は任意に置換された $C_1 \sim 12$ アルキル、またはそのような任意の置換基が $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $NO_2$ 又は $CF_3$ であることができるフェニルなどの任意に置換されたアリールである。

20 【0061】ジスルホン誘導体は、また、本発明のレジストにおいて使用される好適なフォト酸発生剤である。好適な化合物は、例えば公開されたヨーロッパ出願第0708368A1号に開示されたものである。斯かる物質は、次の式により表されることができる：

【0062】

【化13】



30 【0063】ここで、 $RX_a$ は、好ましくは先に定義されたものであり、 $Ar^3$ は置換された又は非置換のアリール基を表す。アリール基の好ましい例としては、 $C_6 \sim C_{10}$ 単環式又は縮合環アリール基が挙げられる。アリール基についての置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲンが挙げられる。

40 【0064】ハロゲン化非イオン性、フォト酸発生化合物は、また、本発明のレジストの使用に好適であり、例えば、1, 1'-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2'-トリクロロエタン (DDT)；1, 1'-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2'-トリクロロエタン；1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサプロモシクロデカン；1, 10-ジプロモデカン；1, 1'-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2'-ジクロロエタン；4, 4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール (Keltthane)；ヘキサクロロジメチルスルホン；2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン；o, o'-ジエチル-o'-o'-(3, 5, 6'-トリクロロ-2'-ピリジル)ホスホロチオネート；1, 2, 3, 4,

5, 6, -ヘキサクロロシクロヘキサン; N(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド; トリス[2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート; 2, 2-ビス[p-クロロフェニル]-1, 1-ジクロロエチレン; トリス[トリクロロメチル]s-トリアジン; 及びそれらの異性体、類縁体、同族体及び残留化合物がある。好適なフォト酸発生剤は、また、ヨーロッパ特許出願番号第0164248号及び第0232972号に開示される。

【0065】ここで、称されているように、用語「フォト酸発生剤化合物」は、当分野で認められている意味に従い使用され、フォト活性化化合物又はPAC(photoactive compound)、特に「慣用の」(化学的に増幅されていない)ポジ型レジストにおいて採用されていたジアゾナフトキノン化合物は含まない。当分野においてそれらが認識されているように、斯かる慣用のポジ型フォトレジストは、レジストコーティング層の露光及び非露光領域間の溶解度の相違を促進する、別個の樹脂または溶解阻害剤成分のデブロッキング反応を含まない。

【0066】本発明のフォトレジストは典型的に樹脂成分及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含み、フォト酸発生剤化合物は、比較的高い濃度で存在する。好ましくは、フォト酸発生剤化合物は、レジスト組成物の全固形成分を基準にして少なくとも5重量パーセントの量で存在し、より典型的には、レジスト組成物の全固形成分を基準にして少なくとも約6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15重量パーセントの量で存在する。一般的には、レジスト組成物の全固形成分を基準にして約15、16、17、18、19又は20重量パーセントより大の量でフォト酸発生剤化合物を採用することは必要ではない。特に、フォト酸発生剤化合物が、全レジスト固形成分の約8〜約10、11、12、13、14、又は15重量%、または全レジスト固形成分の約11から15重量%の量で存在する場合に、良好なリトグラフィック結果が達成された。ここで、用語「全固形成分」は液体溶媒キャリアを除く全てのレジスト成分を意味する。本発明のレジストの樹脂成分は、好適にはレジスト組成物にアルカリ水性現像性を付与する官能基を有する。例えば、ヒドロキシル又はカルボキシレート等の極性官能基を含む樹脂バインダーが好ましい。好ましくは、樹脂バインダーは、水性アルカリ溶液でレジストを現像可能にするに十分な量で、レジスト組成物に使用される。

【0067】フェノールをベースとした樹脂が、特に本発明のレジストに好適である。好ましいフェノール樹脂は、触媒の存在下で対応するモノマーのブロック重合、エマルジョン重合又は溶液重合によって形成され得るポリ(ビニルフェノール)である。ポリビニルフェノール樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、例えば、商業

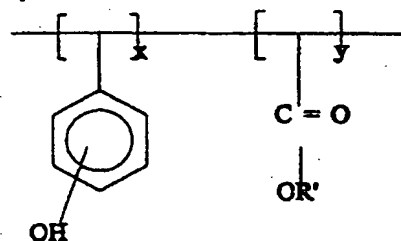
的に入手可能なクマリン又は置換クマリンの加水分解、得られた水酸化桂皮酸の引き続く脱炭酸により調製されることができる。有用なビニルフェノールは、また、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水、又は置換又は非置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応により生じる水酸化桂皮酸の脱炭酸により調製されることができる。斯かるポリビニルフェノールから調製された好ましいポリビニルフェノール樹脂は、約2,000から約60,000ダルトンの分子量範囲を有する。

【0068】追加の好適な樹脂には、ビスヒドロキシメチル化合物及びブロックノボラック樹脂から形成されたものが含まれる。米国特許第5,130,410号及び5,128,230号には、斯かる樹脂及びフォトレジスト組成物におけるその使用が開示される。追加的に、類似の又は異なる組成の2以上のバインダーが、フォトレジスト組成物のリトグラフィック特性の付加的制御を与えるため共にブレンドされ又は混合されることができる。例えば、樹脂のブレンドは、フォースピード及び熱特性を調整し、現像液中のレジストの溶解挙動を制御するのに使用されることができる。詳述したように、好ましいのは化学増幅ポジ型レジストである。斯かるレジスト組成物の多くは、例えば、米国特許第4,968,581号;第4,883,740号;第4,810,613号及び第4,491,628号及びカナダ特許出願第2,001,384号において記載されたものであり、これらの全ては、化学増幅ポジ型レジストの製造、およびその使用に関する教示は、本明細書の一部として参照される。

【0069】本発明の好ましい化学増幅ポジ型レジストは、比較的高い濃度の1以上のフォト酸発生化合物、並びにフェノール及び非フェノール単位双方を含有するコポリマーを含む樹脂バインダーを含む。例えば、斯かるコポリマーの一つの好ましい基は、実質的に、本質的に又は完全にコポリマーの非フェノール単位についてのみ酸レイビル基を有し、特に、アルキルアクリレートフォト酸レイビル基、即ち、フェノールアルキルアクリレートコポリマーを有する。一つの特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位x及びyを有する:

【0070】

【化14】



【0071】ここでヒドロキシル基は、コポリマーの全体にわたりメタ又はパラの位置のいずれかにおいて存在し、 $R'$ は、1から約18の炭素原子を有する置換又は非置換アルキルであり、より典型的には1から約6ないし8までの炭素原子を有する。第3級ブチルは、一般に好ましい $R'$ 基である。 $R'$ 基は、任意に、例えば、1以上のハロゲン（特に、F、Cl又はBr）、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル等で置換されることができる。単位x及びyはコポリマー中で規則的に交互に位置され又はポリマーを通してランダムに点在されることができる。斯かるコポリマーは、容易に形成されることができる。例えば、上記式の樹脂については、ビニルフェノール及びt-ブチルアクリレート等の置換又は非置換アルキルアクリレートを、公知技術としてのフリーラジカル条件下で縮合することができる。置換されたエステル部位、即ち、アクリレート単位の $R' - O - C(=O) -$ 部位は、樹脂の酸レイビル基として役立ち、樹脂を含有するフォトレジストのコーティング層の露光に際しフォト酸により誘導された開裂を起こすであろう。好ましくは、コポリマーは、約1,500から約30,000のM<sub>w</sub>を有し、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有するであろう。非フェノール樹脂、例えば、t-ブチルアクリレート又はt-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレート、及びビニルノルボルナニル又はシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物のコポリマーも、また、本発明の組成物の樹脂バインダーとして使用されることができる。斯かるコポリマーは、また、フリーラジカル重合又は公知の操作により調製されることができ、好適には約1,500から30,000までのM<sub>w</sub>及び約3以下の分子量分布を有するであろう。

【0072】本発明の化学増幅ポジ型レジストのための別の好ましい樹脂成分は、フェノール及び非芳香族環アルコール単位を有し、ここで少なくともコポリマーのヒドロキシ基の部分は、酸レイビル基と結合されている。好ましい酸レイビル部位は、式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOC(O)CH<sub>2</sub>-のt-ブチルアセテート基を含むアセテート基、式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC(O)O-のt-ブチルオキシカルボニル(t-Boc)基のようなオキシカルボニル基；及びアセタール及びケタールである。斯かるコポリマーを含有する化学増幅ポジ型フォトレジストは、シンタ等による米国特許第5,258,257号において開示されている。

【0073】本発明の化学増幅ポジ型フォトレジストに使用される酸レイビルデブロッキング基を有する他の好ましい樹脂は、シップレーカンパニーのヨーロッパ特許出願第0829766A2号（アセタール及びケタール樹脂）及びシップレーカンパニーのヨーロッパ特許出願EP0783136A2（1）スチレン；2）ヒドロキシスチレン及び3）酸レイビル基単位を含む、特にt-

ブチルアクリレート又はt-ブチルメタクリレート等のアルキルアクリレート酸レイビル基を含むターポリマー及び他のコポリマー）に開示されている。一般に、多様な酸レイビル基を有する樹脂、酸感受性エステル、カーボネート、エーテル、イミド等が好適であろう。ポリマー骨格と一体をなす酸レイビル基を有する樹脂もまた採用され得るけれども、フォト酸レイビル基は、より典型的にはポリマー骨格からペンダントしたものである。

【0074】実質的に又は完全に芳香族基を含まない好適なポリマーは、メチルアダマナチルアクリレート、メチルアダマニルメタクリレート及びエチルフェンチルアクリレート等；フォト酸レイビルアクリレート単位のようなアクリレート単位；ノルボルネン化合物又はエンドサイクリック炭素-炭素二重結合を有する他の脂環式化合物；の重合によって提供されることができような縮合非芳香族脂環式基、無水マレイン酸等の重合によって提供されるような無水物等を好適に含有する。

【0075】本発明の好ましいネガ型組成物は、酸への暴露により硬化し、架橋し又は固化する物質、および本発明の光活性成分の混合物を含む。

【0076】特に好ましいネガ型組成物は、フェノール樹脂のような樹脂、架橋剤成分及び本明細書で開示されるような、1以上の高い濃度でのフォト酸発生化合物を含む。斯かる組成物及びそれらの使用は、Thackeray等のヨーロッパ特許出願第0164248号及び0232972号及び米国特許第5,128,232号に開示されている。樹脂バインダー成分としての使用のための好適なフェノール樹脂には、上で検討したようなノボラック及びポリビニルフェノールが含まれる。好適な架橋剤には、アミンをベースとした物質が含まれ、メラミン、グリコールウリル類、ベンゾグアナミンをベースとした物質及び尿素ベース物質がある。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、一般に最も好ましい。斯かる架橋剤は、商業的に入手可能であり、例えば、サイメル300、301及び303の商品名でアメリカンシアナミド社から販売されているメラミン樹脂がある。グリコールウリル樹脂はサイメル1170、1171、1172の商品名でアメリカンシアナミド社から販売され、尿素をベースとした樹脂は、ビートル60、65及び80の商品名の下で販売され、ベンゾグアナミン樹脂は、サイメル1123及び1125の商品名で販売されている。

【0077】本発明のフォトレジストは、また、他の物質を含有してもよい。例えば、他の任意の添加剤としては、化学線及びコントラスト染料、抗光条剤、可塑性、スピード促進剤、感光剤等が挙げられる。斯かる任意の添加剤は、典型的にフォトレジスト組成物中で少量の濃度で存在するが、フィラーと染料は例外で、例えばレジスト乾燥成分の総重量当たり5から30重量パーセントの量などの比較的高い濃度で存在することができる。

【0078】本発明の好ましい任意の添加剤は、添加さ

れた塩基であり、特に水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAH)、特にTBAH乳酸塩又は酢酸塩のようなTBAH塩であり、それは現像されたレジストレリーフイメージの解像度を向上させることができる。添加塩基は、好適には比較的少量で、例えば、PAG成分に対して、約1から10重量パーセントで使用され、より典型的には1から約5重量パーセントである。他の好ましい塩基添加剤には、ビペリジニウムp-トルエンスルホネート及びジシクロヘキシルアンモニウムp-トルエンスルホネート等のアンモニウムスルホネート塩；トリプロピルアミン及びドデシルアミン等のアルキルアミン；ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等などのアリールアミンがある。

【0079】本発明のレジストの樹脂バインダー成分は、典型的には水性アルカリ溶液等で露光されたレジストコーティング層を現像可能にするに十分な量で使用される。より詳細には、レジンバインダーは、好ましくはレジストの全固形分当たり50から約95重量パーセントのレジストを含むであろう。

【0080】本発明のレジストは、フォトレジスト成分を好適な溶媒に溶解させることによりコーティング組成物として好適に調製されることができ、そのような溶媒には、例えば、2-メトキシエチルエーテル (ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール；乳酸エチル又は乳酸メチル等の乳酸塩類、好ましくは乳酸エチル；プロピオネート類、特にメチルプロピオネート及びエチルプロピオネート；メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル；トルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素；又はメチルエチルケトン、シクロヘキサノン及び2-ヘプタノン等のケトンがある。典型的にフォトレジストの固形分は、フォトレジスト組成物の全重量の5及び35重量パーセントの間で変化する。

【0081】フォトレジストは、典型的にはスピンコーティング等により液体コーティング組成物として基体に塗布され、溶媒を除くため、例えば80℃から160℃に、好ましくはコーティング層が不粘着性になるまで加熱して乾燥され、活性化放射線でフォトマスクを通して露光され、任意にレジストコーティング層の露光及び非露光領域間の溶解度の相違を造り又は向上させるために任意に露光後ベークされ、それからレリーフイメージを形成するため、好ましくは水性アルカリ現像液で現像される。

【0082】本発明のレジストが塗布され、加工される基体としては、マイクロエレクトロニクスウェア等のフォトレジストを含むプロセスで使用される如何なる基体も好適であり得る。例えば、基体は、珪素、二酸化珪素又はアルミニウム-アルミニウム酸化物マイクロエレクトロニクスウェアであり得る。ガリウム砒化物、セ

ラミック、石英又は銅基体も、また、採用されることができる。基体は、また、クロム、例えば、フォトマスク構築に採用されることができるとようなガラス基体上のクロムであり得る。本発明のレジストは、特にフォトマスク基体を加工するのに有用なものである。

【0083】液晶ディスプレイ及び他のフラットパネルディスプレイ用途に使用されうる基体、例えば、ガラス基体及びインジウム酸化スズ被覆基体等も好適に採用される。

【0084】液体コーティングレジスト組成物は、スピニング、浸漬又はローラーコーティング等の標準的手段で塗布される。

【0085】露光エネルギーは、X線、電子ビーム、極U.V. (即ち、EUV)、イオンビーム放射線であり得る。EUVは、一般に10~20nmの波長を有するものとして認識される。X線露光は、約1nm又は約4から50オングストロームのものとして認識される。本発明のレジストは、好適には160nm未満又は約100nm未満の波長を有する放射線でイメージされる。

【0086】フォトマスクを通しての露光後、潜像パターンイメージを有するレジストは、好適に、例えば、約50℃以上の温度で、更に具体的には、100から160℃の温度において露光後ベークされる。酸硬化ネガ型レジストについては、現像に際して形成されるレリーフイメージを更に硬化させるために、現像後ベークが、もし望まれるのであれば、約100から150℃の温度で数分以上採用されることができ。現像及びいかなる現像後硬化の後で、現像によって露出した基体表面は、たとえば当分野公知の操作に従いフォトレジストのない基体領域を化学的にエッチング又はメッキして選択的に処理されることができ。好適なエッチング剤には、フッ化水素酸エッチング溶液および酸素プラズマ腐食液等のプラズマガスエッチが含まれる。

【0087】ここで言及した全ての文献は参照用にここで導入されている。次の非限定的実施例は、本発明の例示である。

【0088】実施例1~4：フォトレジスト調製及びリトグラフ加工

実施例1. 本発明のフォトレジストは、1) 65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、15モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；

2) ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を、乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。

【0089】配合されたレジスト組成物は、HMDS蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通してe-ビーム放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理されイメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。現像されたレリーフイメージは、100nm高密度ライン/スペースであった。これらの100nmラインはよく解像され、ラインエッジ粗さの全体的不存在を示した。

#### 【0090】実施例2

本発明のフォトレジストは、1)65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、20モルパーセントのスチレン単位及び15モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。

【0091】配合されたレジスト組成物は、HMDS蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通して約15nmの波長を有するEUV放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。

#### 【0092】実施例3

本発明のフォトレジストは、1)65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、15モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメ

チルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは、12.5重量パーセント固形分で配合される。

【0093】配合されたレジスト組成物は、HMDS蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.4ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通して約15nmの波長を有するEUV放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。本発明のフォトレジストは、1)72モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、8モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。

【0094】配合されたレジスト組成物は、HMDS蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通してe-ビーム放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。

【0095】本発明の従前の記載は、単にそれらの例示であり、変形及び変更が、特許請求の範囲で記載のごとく本発明の精神又は範囲から逸脱することなく実施され得る。

フロントページの続き

(71)出願人 596156668

455 Forest Street, Ma  
rlborough, MA 01752 U.  
S. A

(72)発明者 チャールズ・アール・スズマンダ  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01581,  
ウエストボロ, クロスマン・アベニュー  
4

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC05 AC06  
AC07 AD03 BE00 BE04 BE07  
BE08 BG00 FA03 FA12 FA17

【外国語明細書】

## 1 Title of Invention

### PHOTORESISTS FOR IMAGING WITH HIGH ENERGY RADIATION

- 24 -

## 2 Claims

1. A method for forming a photoresist relief image on a substrate comprising:
  - (a) applying a coating layer of a chemically-amplified positive photoresist composition on a substrate, the photoresist composition comprising a resin and one or more photoacid generator compounds, wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 5 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition;
  - (b) exposing the photoresist coating layer to radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or electron beam or ion beam radiation.
2. A method for forming a photoresist relief image on a substrate comprising:
  - (a) applying a coating layer of a chemically-amplified positive photoresist composition on a substrate, the photoresist composition comprising a phenolic resin and one or more photoacid generator compounds, the resin comprising at least three distinct repeat units;
  - (b) exposing the photoresist coating layer to radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or electron beam or ion beam radiation.
3. The method of claim 2 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 5 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition
4. The method of any one of claims 1 through 3 wherein the photoresist coating layer is exposed to EUV radiation.
5. The method of any one of claims 1 through 3 wherein the photoresist coating layer is exposed to electron beam or ion beam radiation.

- 25 -

6. The method of any one of claims 1 through 3 wherein the photoresist coating layer is exposed to x-ray radiation.

7. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 6 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition.

8. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 8, 9 or 10 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition.

9. The method of any one of claims 1 through 8 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration up to about 12 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition.

10. The method of any one claims 1 through 6 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of from about 10 to about 15 weight percent of total solids of the photoresist composition.

11. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the one or more photoacid generator compounds are ionic compounds.

12. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the one or more photoacid generator compounds are non-ionic compounds.

13. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the one or more photoacid generator compounds are onium compounds, imidosulfonate compounds, N-sulfonyloxyimide compounds, sulfonate ester compounds, nitrobenzyl compounds, disulfone compounds, and/or halogenated non-ionic compounds, or mixtures thereof.



14. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the one or more photoacid generator compounds produce a halo-alkyl sulfonic acid upon exposure to activating radiation.

15. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the one or more photoacid generator compounds produce a per-fluoro sulfonic acid upon exposure to activating radiation.

16. The method of any one of claims 1 through 15 wherein the resin comprises a polymer that contains phenolic units.

17. The method of any one of claims 1 through 15 wherein the resin comprises a polymer that contains phenolic and photoacid-labile alkyl acrylate units.

18. The method of any one of claims 1 through 15 wherein the resin comprises a polymer that contains 1) phenolic units, 2) phenyl units, and 3) photoacid-labile alkyl acrylate units.

19. The method of any one of claims 1 through 18 wherein the resin comprises a polymer that contains acetal, ketal or ortho ester groups.

20. A chemically-amplified positive photoresist composition comprising a resin and one or more photoacid generator compounds, wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about or greater than 5 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition, and the photoresist imageable with radiation having a wavelength of less than 100 nm, or electron beam or ion beam radiation.

- 27 -

21. A chemically-amplified positive photoresist composition on a substrate, the photoresist composition comprising a phenolic resin and one or more photoacid generator compounds, the resin comprising at least three distinct repeat units, the photoresist coating layer exhibiting, upon exposure to radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or electron beam or ion beam radiation, enhanced photoacid generation efficiency as determined by Dill C-Parameter method to polymer containing solely phenolic and acrylate repeat units.
22. The photoresist of claim 21 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 5 weight percent.
23. The photoresist of claims 20 or 21 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 8 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition.
24. The photoresist of claims 20 or 21 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 10 percent based on weight of total solids of the photoresist composition.
25. The photoresist of claims 20 or 21 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of no more than about 12 percent based on weight of total solids of the photoresist composition.
26. The photoresist of claims 20 or 21 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of from about 10 to about 15 weight percent of total solids of the photoresist composition.
27. The photoresist of any one of claims 20 through 26 wherein the one or more photoacid generator compounds are ionic compounds.
28. The photoresist of any one of claims 20 through 27 wherein the one or more photoacid generator compounds are non-ionic compounds.

- 28 -

29. The photoresist of any one of claims 20 through 26 wherein the one or more photoacid generator compounds are onium compounds, imidosulfonate compounds, N-sulfonyloxyimide compounds, sulfonate ester compounds, nitrobenzyl compounds, disulfone compounds, and/or halogenated non-ionic compounds, or mixtures thereof.

30. The photoresist of any one of claims 20 through 29 wherein the one or more photoacid generator compounds produce a halo-alkyl sulfonic acid upon exposure to activating radiation.

31. The photoresist of any one of claims 20 through 29 wherein the one or more photoacid generator compounds produce a per-fluoro sulfonic acid upon exposure to activating radiation.

32. The photoresist of any one of claims 20 through 31 wherein the resin comprises a polymer that contains phenolic units.

33. The photoresist of any one of claims 20 through 31 wherein the resin comprises a polymer that contains phenolic and photoacid-labile alkyl acrylate units.

34. The photoresist of any one of claims 20 through 31 wherein the resin comprises a polymer that contains 1) phenolic units, 2) phenyl units, and 3) photoacid-labile alkyl acrylate units.

35. The photoresist of any one of claims 20 through 34 wherein the resin comprises a polymer that contains acetal, ketal or ortho ester groups.

36. A negative photoresist composition comprising a resin and one or more photoacid generator compounds, wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 5 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition, and the photoresist is imageable

- 29 -

with radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or electron beam or ion beam radiation.

37. The photoresist of claim 36 wherein the one or more photoacid generator compounds are present in a concentration of at least about 6, 7, 8, 9, 10, 11 or 12 weight percent based on weight of total solids of the photoresist composition.

38. An article of manufacture comprising a substrate having coated thereon a photoresist composition of any one of claims 20 through 37.

39. The article of claim 38 wherein the substrate is a microelectronic wafer substrate.

40. The article of claim 38 or 39 wherein the photoresist coating has been imaged with radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or electron beam or ion beam radiation.

### 3 Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### 1. Field of the Invention

This invention relates to photoresists useful for imaging with high energy radiation sources, such as EUV, electron beam, ion beam and x-ray radiation. Resists of the invention can exhibit enhanced sensitivity and resolution upon such high energy imaging. Preferred resists of the invention can be characterized in part as having a high concentration of photoacid generator compound(s) relative to other resist components.

##### 2. Background

Photoresists are photosensitive films for transfer of images to a substrate. They form negative or positive images. After coating a photoresist on a substrate, the coating is exposed through a patterned photomask to a source of activating energy such as ultraviolet light to form a latent image in the photoresist coating. The photomask has areas opaque and transparent to activating radiation that define an image desired to be transferred to the underlying substrate. A relief image is provided by development of the latent image pattern in the resist coating. The use of photoresists is generally described, for example, by Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York (1975), and by Moreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York (1988).

Known photoresists can provide features having resolution and size sufficient for many existing commercial applications. However for many other applications, the need exists for new photoresists that can provide highly resolved images of submicron dimension. The electronics industry constantly demands means to

- 2 -

produce ever-smaller dimension circuit patterns, e.g. to provide greater circuit density and enhanced device performance.

Consequently, interest has increased in photoresists that can be photoimaged with increasingly shorter wavelength radiation. For example, exposure with 193 nm (provided by an ArF exposure tool) can provide significantly enhanced resolution of small features, such as resist lines and spaces having a width of about 0.2 microns or less.

Even shorter wavelength (higher energy) radiation offers the potential for forming even smaller, resolved resist images. For instance, exposure with EUV (extreme ultraviolet), electron beam, ion beam and X-ray radiation offers the potential for forming extremely small, highly resolved resists images, which in turn can enable manufacture of microelectronic devices of higher circuit density and enhanced performance.

However, current resist compositions are typically not well-suited for such high energy exposure, i.e. those current resist materials do not provide acceptable lithographic performance upon exposure to high energy sources of EUV, electron beam, ion beam or X-ray.

It thus would be desirable to have photoresist compositions that could provide well resolved, small dimensions features. It would be particularly desirable to have photoresist compositions that could be effectively imaged with high energy radiation sources such as EUV, electron beam, ion beam and x-ray.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

We have now discovered new photoresist compositions that can be effectively imaged with high energy radiation, including EUV, electron beam and/or x-ray.

In a first aspect of the invention, photoresists of the invention can be characterized in part as having a high concentration of one or more photoacid generator compounds relative to the concentration of all other solid (i.e. all components except solvent carrier) components of the resist.

We surprisingly found that use of significantly increased levels of photoacid generator compound(s) can provide notably enhanced resolution of a resist image produced by exposure to high energy radiation e.g. radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or more typically less than about 100 nm or radiation otherwise of high energy, such as EUV, electron beam, ion beam or x-ray.

For instance, we have found that resists that have a PAG concentration of greater than about 5 weight percent based on weight of total solids of a resist composition, more preferably a PAG concentration of at least about 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 or 15 weight percent based on weight of total solids of a resist composition, can be imaged with high radiation energy such as EUV, electron beam, ion beam or x-ray and produce dramatically enhanced resolved resist features, including features with reduced line edge roughness. Particularly preferred resists of the invention have a PAG concentration of from about 8 to 12 weight percent based on weight of total solids of the resist composition.

At lower energy exposures such as 193 nm or 248 nm, such high PAG concentrations would result in excessive PAG absorption and hence would be unacceptable. Accordingly, use of high PAG concentrations in accordance with the present invention is counterintuitive to conventional practice and provides clearly unexpected results.

In a further aspect of the invention, chemically-amplified positive-acting photoresists are provided that exhibit enhanced photoacid generation efficiency upon high energy exposures relative to prior copolymer resists, such as a prior resist that contains a deblocking resin that consists of repeat units of phenolic and alkyl acrylate units. Resins that are preferred for imparting such enhanced photogeneration

- 4 -

efficiency are terpolymers (i.e. three distinct repeat units) or other higher order (i.e. four or more distinct repeat units) polymers that comprise phenolic repeat units, preferably repeat units of the following three types: i) phenol units, ii) phenyl units that do not contain hydroxy ring substituents, and iii) photo-acid labile units, particularly alkyl acrylate (which include alkyl methacrylate) units such as t-butyl acrylate.

We have unexpectedly found that resists that contain such phenolic terpolymers or other higher order resins can be highly sensitive (increased efficiency of photoacid generation) upon exposure to high energy radiation, e.g. radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or more typically less than about 100 nm, or radiation otherwise of high energy, such as EUV, electron beam, ion beam or x-ray.

The increased efficiency of photoacid generation of such resists can be dramatic in comparison to the photoacid generation achieved using a lower energy radiation source such as 248 nm imaging radiation. Such efficiency of acid generation can be determined by any of a variety of methods, e.g. the Dill C-Parameter base titration method, or fluorescence and absorption methods.

As used herein, the term Dill C-Parameter means a first-order rate constant which is a measure of the rate at which photoacid is generated in a photoresist as a function of exposure. The Dill C-Parameter can be determined for a particular resist by preparing a plurality of resists, e.g. 3 to 6 resists, that are otherwise identical but contain 0 to 10 mole % base relative to PAG. The energy required to clear the resist after development ( $E_0$ ) then can be determined. A plot of base concentration vs. energy to clear ( $E_0$ ) yields a straight line. The slope of that line provides the Dill C-Parameter in units of reciprocal exposure (e.g.  $\text{cm}^2/\text{mJ}$  or  $\text{cm}^2/\text{uC}$ ).

The invention also include resists that combine both aspects, i.e. resists that contain a high relative PAG concentration and a photoacid generating efficiency-enhancing phenolic terpolymer polymer or other higher order polymer. Such resist systems have provided particularly good lithographic results upon imagewise



exposure to high energy radiation, such as radiation having a wavelength of less than about 160 nm, or more typically less than about 100 nm or radiation otherwise of high energy, such as EUV, electron beam, ion beam or x-ray.

Photoresists of the invention in general comprise a resin component and one or more photoacid generator compounds ("PAGs").

A wide variety of photoacid generator compounds may be used in photoresists of the invention, including ionic PAG compounds such as onium salts, particularly sulfonium and iodonium compounds, as well as non-ionic PAG compounds such as imidosulfonates, N-sulfonyloxyimides, sulfonate esters, nitrobenzyl compounds, disulfone compounds, halogenated non-ionic compounds, and the like. Particularly preferred PAGs used in resists of the invention generate a halo-alkyl sulfonic acid such as a halo- $C_{1-16}$ alkylsulfonic acid upon photoactivation, preferably a fluoro- $C_{1-16}$ alkyl sulfonic acid, even more preferably a perfluoro- $C_{1-16}$ alkylsulfonic acid such as triflic acid and the like.

Preferred resists of the invention are chemically-amplified positive-acting resists, particularly positive-acting resists which undergo a photoacid-promoted deprotection reaction of acid labile groups of one or more composition components to render exposed regions of a coating layer of the resist more soluble in an aqueous developer than unexposed regions. Ester groups that contain a tertiary non-cyclic alkyl carbon or a tertiary alicyclic carbon covalently linked to the carboxyl oxygen of the ester are generally preferred photoacid-labile groups of resins employed in photoresists of the invention.

As discussed, particularly preferred positive-acting photoresists of the invention contain a high PAG concentration as disclosed herein and a resin that contains phenolic units.

Particularly preferred resins for use in resists of the invention include a phenolic resin that contains acid-labile groups that can provide a chemically amplified

- 6 -

positive resist particularly suitable for imaging at 248 nm. Especially preferred resins of this class include polymers that contain polymerized units of a vinyl phenol and an alkyl acrylate, where the polymerized alkyl acrylate units can undergo a deblocking reaction in the presence of photoacid. Exemplary alkyl acrylates that can undergo a photoacid-induced deblocking reaction include e.g. t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, methyladamantyl acrylate, methyl adamantyl methacrylate, and other non-cyclic alkyl and alicyclic acrylates that can undergo a photoacid-induced reaction, such as polymers in U.S. Patents 6,042,997 and 5,492,793, incorporated herein by reference.

- As discussed, especially preferred are phenolic/acrylate resins for use in resists of the invention are terpolymers or other higher order polymers that contain polymerized units of a vinyl phenol, an optionally substituted vinyl phenyl (e.g. styrene) that does not contain a hydroxy or carboxy ring substituent, and an alkyl acrylate such as those deblocking groups described above, i.e. t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, methyladamantyl acrylate, methyl adamantyl methacrylate, and other non-cyclic alkyl and alicyclic acrylates. Such terpolymers have been disclosed in U.S. Patent 6,042,997, incorporated herein by reference.

Still further preferred resins for use in resists of the invention contain repeat units that comprise an acetal, ketal and/or an ortho-ester moiety that will react with photoacid, and preferably further comprise optionally aromatic repeat units such as phenyl or phenolic groups.

Generally most preferred resins for use in positive resists of the invention are terpolymers that contain: phenolic units; phenyl units (no hydroxy substituents); photoacid-labile alkyl acrylate (which includes methacrylate) units, such as polymers provided by polymerization of vinyl phenol, styrene and an alkyl acrylate such as t-butyl acrylate or t-butyl methacrylate. Preferred molar ratios of those units include from about 55 to about 80 mole percent of phenolic units, from about 10 to about 30 mole percent phenyl units, and from about 10 to 40 mole percent of alkyl acrylate units; more preferably from about 60 to about 75 mole percent of phenolic units, from

- 7 -

about 15 to 25 mole percent of phenyl units, and from about 15 to 25 mole percent of alkyl acrylate units.

The invention also includes negative-acting resists, particularly negative-acting chemically amplified photoresists, i.e. negative-acting resist compositions which undergo a photoacid-promoted crosslinking reaction to render exposed regions of a coating layer of the resist less developer soluble than unexposed regions. These resists also comprise a high PAG concentration as discussed above.

Resists of the invention may comprise a single type of PAG compound, or a mixture of distinct PAGs, typically a mixture of 2 or 3 different PAGs, more typically a mixture that consists of a total of 2 distinct PAGs. Photoresists that contain such PAG mixtures potentially can exhibit even further enhanced lithographic performance.

The invention also provide methods for forming relief images of the photoresists of the invention, including methods for forming highly resolved patterned photoresist images (e.g. a patterned line having essentially vertical sidewalls) of sub-quarter micron dimensions or less, such as sub-0.2 or sub-0.1 micron dimensions.

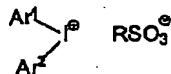
The invention further provides articles of manufacture comprising substrates such as a microelectronic wafer or a flat panel display substrate having coated thereon the photoresists and relief images of the invention. Other aspects of the invention are disclosed *infra*.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

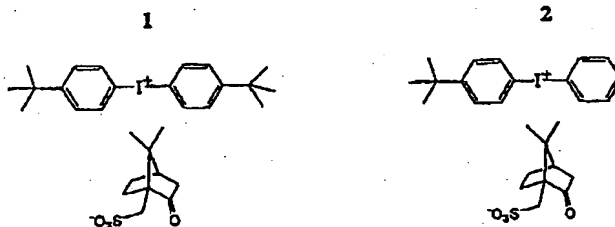
As discussed above, resists of the invention may contains a variety of types of PAGs. In a first aspect of the invention, the one or more PAGs are present in relative high concentration as disclosed herein.

Onium salts are generally preferred PAGs for use in accordance with the invention. Examples of suitable onium salts include for example, halonium salts, quaternary ammonium, phosphonium and arsonium salts, aromatic sulfonium salts and sulfoxonium salts or selenium salts. Onium salts have been described in the literature such as in U.S. Patents 4,442,197; 4,603,101; and 4,624,912.

Generally preferred onium salts include iodonium salt photoacid generators, such as those compounds disclosed in published European application 0 708 368 A1. Such salts include those represented by the following formula:



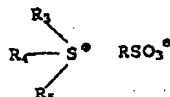
where  $\text{Ar}^1$  and  $\text{Ar}^2$  each independently represents a substituted or unsubstituted aryl group. A preferred example of the aryl group includes a  $\text{C}_{6-14}$  monocyclic or a condensed ring aryl group such as phenyl or naphthyl. Preferred examples of the substituent on the aryl group include an alkyl group, a haloalkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a hydroxyl group, mercapto group, and a halogen atom.



Such compounds can be prepared as disclosed in European Patent Application 96118111.2 (publication number 0783136), which details the synthesis of above PAG 1.

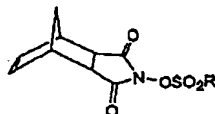
Also suitable are the above two iodonium compounds 1 and 2 complexed with anions other than the above-depicted camphorsulfonate groups. In particular, preferred anions include those of the formula  $\text{RSO}_3^-$  where R is adamantane, alkyl (e.g.  $\text{C}_{1-12}$  alkyl) and perfluoroalkyl such as perfluoro ( $\text{C}_{1-12}$  alkyl), particularly perfluoro counter anions of perfluorooctanesulfonate, perfluorononanesulfonate and the like.

Sulfonium salts are particularly suitable ionic photoacid generators for resists of the invention, such as compounds of the following formula:



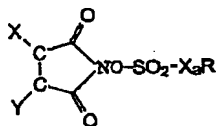
wherein  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  each independently represents a substituted or unsubstituted alkyl group or aryl group such as phenyl. With regard to each of the above formulae, preferred examples of the substituted or unsubstituted alkyl group and aryl group include a  $\text{C}_{6-14}$  aryl group, a  $\text{C}_{1-8}$  alkyl group, and substituted derivatives thereof. Preferred examples of the substituent on the alkyl group include a  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy group, a  $\text{C}_{1-4}$  alkyl group, nitro group, carboxyl group, hydroxyl group, and a halogen atom. Preferred examples of the substituent on the aryl group include a  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy group, carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a  $\text{C}_{1-4}$  haloalkyl group, a  $\text{C}_{3-6}$  cycloalkyl group and a  $\text{C}_{1-4}$  alkylthio group. Two of  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  may be connected to each other via its single bond or a substituent.

Additional preferred photoacid generators for use in resists of the invention include imidosulfonates such as compounds of the following formula:

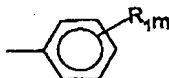


wherein R is camphor, adamantane, alkyl (e.g.  $C_{1-16}$  alkyl) and perfluoroalkyl such as perfluoro( $C_{1-16}$ alkyl), particularly perfluoro groups of perfluorooctanesulfonate, perfluorononanesulfonate and the like. Specifically preferred PAGs include N-((perfluorooctanesulfonyl)oxy]-5-norbornene-2,3-dicarboximide and N-((trifluoromethylsulfonyl)oxy]-5-norbornene-2,3-dicarboximide.

N-sulfonyloxyimide photoacid generators also are suitable for use in resist compositions of the invention, including those N-sulfonyloxyimides disclosed in International application WO94/10608, such as compounds of the following formula:



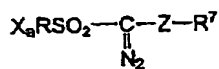
where the carbon atoms form a two carbon structure having a single, double or aromatic bond, or, alternatively, wherein they form a three carbon structure, that is, where the ring is instead a five member or six member ring;  $XaR$  is  $-C_nH_{2n+1}$  where  $n=1$  to 8,  $-C_nF_{2n+1}$  where  $n=1$  to 8, a camphor substituent, -2(9,10-diethoxyanthracene),  $-(CH_2)_n-Z$  or  $-(CF_2)_n-Z$  where  $n=1$  to 4 and where Z is H,  $C_{1-4}$  alkyl, a camphor substituent, -2(9,10-diethoxyanthracene, or aryl such as phenyl; X and Y (1) form a cyclic or polycyclic ring which may contain one or more hetero atoms, or (2) form a fused aromatic ring, or (3) may be independently hydrogen, alkyl or aryl, or (4) may be attached to another sulfonyloxyimide containing residue, or (5) may be attached to a polymer chain or backbone, or alternatively, form



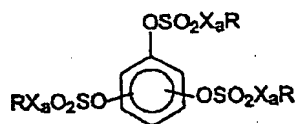
where  $R_1$  is selected from the group consisting of H, acetyl, acetamido, alkyl having 1 to 4 carbons where  $m=1$  to 3,  $NO_2$  where  $m=1$  to 2, F where  $m=1$  to 5, Cl where  $m=1$  to 2,  $CF_3$  where  $m=1$  to 2, and  $OCH_3$  where  $m=1$  to 2, and where m may otherwise be from 1 to 5, and combinations thereof, and where X and Y (1) form a cyclic or polycyclic ring which may contain one or more hetero atoms, (2) form a fused

aromatic ring, (3) may be independently H, alkyl or aryl, (4) may be attached to another sulfonyloxyimide containing residue, or (5) may be attached to a polymeric chain or backbone.

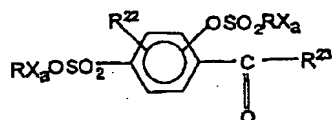
Another class of photoacid generators suitable for use in resists of the invention include diazosulfonyl PAGs such as those disclosed in U.S. Patent No. 5,558,976. Representative examples of these photoacid generators include:



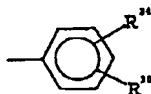
where  $\text{X}_a\text{R}$  suitably is phenyl optionally substituted by halogen,  $\text{C}_{1-4}$  alkyl,  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy, or  $\text{C}_{1-4}$  haloalkyl,  $\text{R}^7$  is a straight-chain, branched or cyclic alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms and Z is a sulfonyl group or a carbonyl group:



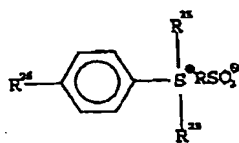
where R is as defined above, and



where  $\text{R}^{22}$  is hydrogen, hydroxyl or a group represented by the formula  $\text{X}_a\text{RSO}_2\text{O}-$  where  $\text{X}_a\text{R}$  is as defined above, and  $\text{R}^{23}$  is a straight or branched alkyl group having from 1 to 5 carbon atoms or a group represented by the formula:

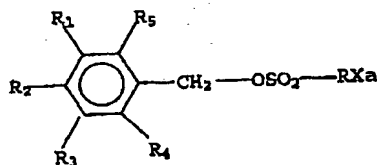


where  $\text{R}^{34}$  and  $\text{R}^{35}$  are independently a hydrogen atom, a halogen atom, a straight chain or branched alkyl group having 1-5 carbon atoms, a straight chain or branched alkoxy group having 1-5 carbon atoms, or a group of the formula:



where each  $\text{R}^{25}$  is independently a straight chain or branched alkyl group having 1-4 carbon atoms, a phenyl group, a substituted phenyl group or an aralkyl group; and  $\text{R}^{26}$  is a hydrogen atom, a halogen atom or a straight-chain, branched or cyclic alkyl group having 1-6 carbon atoms.

Nitrobenzyl-based photoacid generators may also be employed as a PAG components of resists of the invention, including those disclosed in EPO published application No. EP 0 717 319 A1. Suitable nitrobenzyl-based compounds include those of the following formula:

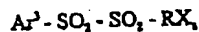


where each  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , and  $\text{R}_3$  are individually selected from the group consisting of hydrogen and lower alkyl group having from 1-4 carbon atoms; and  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  are individually selected from the group consisting of  $\text{CF}_3$  and  $\text{NO}_2$  and  $\text{RXa}$  is optionally substituted carbocyclic aryl, particularly optionally substituted phenyl such as phenyl where the 2, 3, and 4 position substituents are selected from hydrogen and  $\text{C}_{1-4}$  alkyl and where the 5 and 6 ring positions are selected from  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_3\text{R}'$  where  $\text{R}'$  of optionally substituted  $\text{C}_{1-12}$  alkyl or aryl such as phenyl where such optional substituents may be  $\text{C}_{1-4}$  alkyl,  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy,  $\text{NO}_2$  or  $\text{CF}_3$ .

Disulfone derivatives are also suitable photoacid generators for use in resists of the invention. Suitable compounds are disclosed e.g. in published European application 0 708 368 A1. Such materials may be represented by the following formula:



- 13 -



wherein  $\text{RX}_1$  is preferably as defined immediately above and  $\text{Ar}^3$  represents a substituted or unsubstituted aryl group. A preferred example of the aryl group includes a  $\text{C}_{6-14}$  monocyclic or condensed-ring aryl group. Preferred examples of the substituent on the aryl group include an alkyl group, a haloalkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, nitro group, carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, hydroxyl group, mercapto group, and halogen.

Halogenated non-ionic, photoacid generating compounds are also suitable for use in resists of the invention and include, for example, 1,1-bis[p-chlorophenyl]-2,2,2-trichloroethane (DDT); 1,1-bis[p-methoxyphenyl]-2,2,2-trichloroethane; 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclodecane; 1,10-dibromodecane; 1,1-bis[p-chlorophenyl]-2,2-dichloroethane; 4,4-dichloro-2-(trichloromethyl) benzhydrol (Kalthane); hexachlorodimethyl sulfone; 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine; o,o-diethyl-o-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothionate; 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane; N(1,1-bis[p-chlorophenyl]-2,2,2-trichloroethyl)acetamide; tris[2,3-dibromopropyl]isocyanurate; 2,2-bis[p-chlorophenyl]-1,1-dichloroethylene; tris(trichloromethyl)s-triazine; and their isomers, analogs, homologs, and residual compounds. Suitable photoacid generators are also disclosed in European Patent Application Nos. 0164248 and 0232972.

As referred to herein, the term "photoacid generator compound" is used in accordance with its art-recognized meaning and does not include photoactive compounds or "PACs", particularly diazonaphthoquinone compounds, as have been employed in "conventional" (i.e. not chemically-amplified) positive-acting resists. As is recognized to those in the art, such "conventional" positive photoresists do not involve a deblocking reaction of a separate resin or separate dissolution inhibitor component to promote solubility differences between exposed and non-exposed areas of the resist coating layer.

- 14 -

The photoresists of the invention typically comprise a resin component and one or more photoacid generator compounds, wherein the photoacid generator compound(s) are present in relatively high concentration. Preferably, the photoacid generator compound(s) will be present in an amount of at least 5 weight percent based on total solids of a resist composition, more typically at least about 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 or 15 weight percent, based on total solids of a resist composition. It is generally not necessary to employ the photoacid generator compound(s) in an amount of greater than about 15, 16, 17, 18, 19 or 20 weight percent total solids of a resist composition. Particularly good lithographic results have been achieved where the photoacid generator compound(s) are present in amount of from about 8 to about 10, 11, 12, 13, 14 or 15 weight percent of total resist solids, or from about 11 to about 15 weight percent of total resist solids. As referred to herein, the term "total solids" refers to all resist components except the liquid solvent carrier.

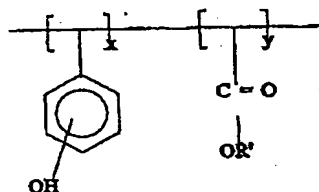
The resin component of resists of the invention suitably has functional groups that impart alkaline aqueous developability to the resist composition. For example, preferred are resin binders that comprise polar functional groups such as hydroxyl or carboxylate. Preferably the resin binder is used in a resist composition in an amount sufficient to render the resist developable with an aqueous alkaline solution.

Phenolic-based resins are particularly suitable for resists of the invention. Preferred phenolic resins are poly (vinylphenols) which may be formed by block polymerization, emulsion polymerization or solution polymerization of the corresponding monomers in the presence of a catalyst. Vinylphenols useful for the production of polyvinyl phenol resins may be prepared, for example, by hydrolysis of commercially available coumarin or substituted coumarin, followed by decarboxylation of the resulting hydroxy cinnamic acids. Useful vinylphenols may also be prepared by dehydration of the corresponding hydroxy alkyl phenols or by decarboxylation of hydroxy cinnamic acids resulting from the reaction of substituted or nonsubstituted hydroxybenzaldehydes with malonic acid. Preferred polyvinylphenol resins prepared from such vinylphenols have a molecular weight range of from about 2,000 to about 60,000 daltons.

Additional suitable resins include those formed from bishydroxymethylated compounds, and block novolak resins. See U.S. Patents Nos. 5,130,410 and 5,128,230 where such resins and use of same in photoresist compositions is disclosed. Additionally, two or more resin binders of similar or different compositions can be blended or combined together to give additive control of lithographic properties of a photoresist composition. For instance, blends of resins can be used to adjust photospeed and thermal properties and to control dissolution behavior of a resist in a developer.

As discussed, preferred are chemically amplified positive-acting resist. A number of such resist compositions have been described, e.g., in U.S. Patents Nos. 4,968,581; 4,883,740; 4,810,613 and 4,491,628 and Canadian Patent Application 2,001,384, all of which are incorporated herein by reference for their teaching of making and using chemically amplified positive-acting resists.

Preferred chemically-amplified positive photoresist of the inventions comprise one or more photoacid generator compound in relative high concentration and a resin binder that comprises a copolymer containing both phenolic and non-phenolic units. For example, one preferred group of such copolymers has acid labile groups substantially, essentially or completely only on non-phenolic units of the copolymer, particularly alkylacrylate photoacid-labile groups, i.e. a phenolic-alkyl acrylate copolymer. One especially preferred copolymer binder has repeating units x and y of the following formula:



wherein the hydroxyl group be present at either the meta or para positions throughout the copolymer, and R' is substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 18 carbon atoms, more typically 1 to about 6 to 8 carbon atoms. *Tert*-butyl is a generally preferred R' group. An R' group may be optionally substituted by e.g. one or more halogen (particularly F, Cl or Br), C<sub>1-4</sub> alkoxy, C<sub>2-4</sub> alkanyl, etc. The units x and y may be regularly alternating in the copolymer, or may be randomly interspersed through the polymer. Such copolymers can be readily formed. For example, for resins of the above formula, vinyl phenols and a substituted or unsubstituted alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate and the like may be condensed under free radical conditions as known in the art. The substituted ester moiety, i.e. R'-O-C(=O)-, moiety of the acrylate units serves as the acid labile groups of the resin and will undergo photoacid induced cleavage upon exposure of a coating layer of a photoresist containing the resin. Preferably the copolymer will have a M<sub>w</sub> of from about 1,500 to about 30,000, with a molecular weight distribution of about 3 or less, more preferably a molecular weight distribution of about 2 or less. Non-phenolic resins, e.g. a copolymer of an alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate or *t*-butylmethacrylate and a vinyl alicyclic such as a vinyl norbornanyl or vinyl cyclohexanol compound, also may be used as a resin binder in compositions of the invention. Such copolymers also may be prepared by such free radical polymerization or other known procedures and suitably will have a M<sub>w</sub> of from about 1,500 to about 30,000, and a molecular weight distribution of about 3 or less.

Another preferred resin component for a positive chemically amplified resist of the invention has phenolic and nonaromatic cyclic alcohol units, wherein at least of portion of the hydroxyl groups of the copolymer are bonded to acid labile groups. Preferred acid labile moieties are acetate groups including *t*-butyl acetate groups of the formula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COC(O)CH<sub>2</sub>-; oxycarbonyl groups such as *t*-butyl oxycarbonyl (*t*-Boc) groups of the formula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC(O)O-; and acetal and ketals. Chemically amplified positive-acting photoresists containing such a copolymer have been disclosed in U.S. Patent 5,258,257 to Sinta et al.

Other preferred resins that have acid-labile deblocking groups for use in a positive-acting chemically-amplified photoresist of the invention have been disclosed in European Patent Application 0829766A2 of the Shipley Company (resins with acetal and ketal resins) and European Patent Application EP0783136A2 of the Shipley Company (terpolymers and other copolymers including units of 1) styrene; 2) hydroxystyrene; and 3) acid labile groups, particularly alkyl acrylate acid labile groups such as t-butylacrylate or t-butylmethacrylate). In general, resins having a variety of acid labile groups will be suitable, such as acid sensitive esters, carbonates, ethers, imides, etc. The photoacid labile groups will more typically be pendant from a polymer backbone, although resins that have acid labile groups that are integral to the polymer backbone also may be employed.

Suitable polymers that are substantially or completely free of aromatic groups suitably contain acrylate units such as photoacid-labile acrylate units as may be provided by polymerization of methyladamantylacrylate, methyladamantylmethacrylate, ethylfencylacrylate, ethylfencylmethacrylate, and the like; fused non-aromatic alicyclic groups such as may be provided by polymerization of a norbornene compound or other alicyclic compound having an endocyclic carbon-carbon double bond; an anhydride such as may be provided by polymerization of maleic anhydride; and the like.

Preferred negative-acting compositions of the invention comprise a mixture of materials that will cure, crosslink or harden upon exposure to acid, and a photoactive component of the invention.

Particularly preferred negative acting compositions comprise a resin such as a phenolic resin, a crosslinker component and one or more photoacid generator compounds in a high concentration as disclosed herein. Such compositions and the use thereof has been disclosed in European Patent Applications 0164248 and 0232972 and in U.S. Patent No. 5,128,232 to Thackeray et al. Suitable phenolic resins for use as the resin binder component include novolaks and poly(vinylphenols) such as those discussed above. Suitable crosslinkers include amine-based materials, including

- 18 -

melamine, glycoluril, benzoguanamine-based materials and urea-based materials. Melamine-formaldehyde resins are generally most preferred. Such crosslinkers are commercially available, e.g. the melamine resins sold by American Cyanamid under the trade names Cymel 300, 301 and 303. Glycoluril resins are sold by American Cyanamid under trade names Cymel 1170, 1171, 1172, urea-based resins are sold under the trade names of Beetle 60, 65 and 80, and benzoguanamine resins are sold under the trade names Cymel 1123 and 1125.

Photoresists of the invention also may contain other materials. For example, other optional additives include actinic and contrast dyes, anti-striation agents, plasticizers, speed enhancers, sensitizers, etc. Such optional additives typically will be present in minor concentration in a photoresist composition except for fillers and dyes which may be present in relatively large concentrations such as, e.g., in amounts of from 5 to 30 percent by weight of the total weight of a resist's dry components.

A preferred optional additive of resists of the invention is an added base, particularly tetrabutylammonium hydroxide (TBAH), especially a salt of TBAH such as TBAH lactate or acetate, which can enhance resolution of a developed resist relief image. The added base is suitably used in relatively small amounts, e.g. about 1 to 10 percent by weight relative to the PAG component, more typically 1 to about 5 weight percent. Other preferred basic additives include ammonium sulfonate salts such as piperidinium p-toluenesulfonate and dicyclohexylammonium p-toluenesulfonate; alkyl amines such as tripropylamine and dodecylamine; aryl amines such as diphenylamine, triphenylamine, aminophenol, 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propane, etc.

The resin binder component of resists of the invention is typically used in an amount sufficient to render an exposed coating layer of the resist developable such as with an aqueous alkaline solution. More particularly, a resin binder will suitably comprise 50 to about 95 weight percent of total solids of the resist.

A resist of the invention can be suitably prepared as a coating composition by dissolving the components of the photoresist in a suitable solvent such as, e.g., a glycol ether such as 2-methoxyethyl ether (diglyme), ethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether; lactates such as ethyl lactate or methyl lactate, with ethyl lactate being preferred; propionates, particularly methyl propionate and ethyl propionate; a Cellosolve ester such as methyl Cellosolve acetate; an aromatic hydrocarbon such as toluene or xylene; or a ketone such as methylethyl ketone, cyclohexanone and 2-heptanone. Typically the solids content of the photoresist varies between 5 and 35 percent by weight of the total weight of the photoresist composition.

Photoresists are typically applied on a substrate as a liquid coating composition such as by spin coating, dried by heating to remove solvent e.g. 80°C to 160°C preferably until the coating layer is tack free, exposed through a photomask to activating radiation, optionally post-exposure baked to create or enhance solubility differences between exposed and nonexposed regions of the resist coating layer, and then developed preferably with an aqueous alkaline developer to form a relief image.

The substrate on which a resist of the invention is applied and processed suitably can be any substrate used in processes involving photoresists such as a microelectronic wafer. For example, the substrate can be a silicon, silicon dioxide or aluminum-aluminum oxide microelectronic wafer. Gallium arsenide, ceramic, quartz or copper substrates may also be employed. The substrate also can be chrome, e.g. chrome on glass substrate such as may be employed for photomask construction. Resists of the invention are particularly useful for processing photomask substrates.

Substrates used for liquid crystal display and other flat panel display applications are also suitably employed, e.g. glass substrates, indium tin oxide coated substrates and the like.

A liquid coating resist composition may be applied by any standard means such as spinning, dipping or roller coating.

- 20 -

The exposure energy may be x-ray, electron beam, extreme U.V. (i.e. EUV), ion beam radiation. EUV is generally recognized as having a wavelength of from 10-20 nm. X-ray exposure is recognized as about 1 nm, or about 4 to 50 angstroms. Resists of the invention are suitably imaged with radiation having a wavelength less than 160 nm, or less than about 100 nm.

After exposure through a photomask, the resist with latent patterned image is suitably subjected to a post-exposure bake, e.g. at temperatures of about 50°C or greater, more specifically from about 100 to 160°C. For an acid-hardening negative-acting resist, a post-development bake may be employed if desired at temperatures of from about 100 to 150°C for several minutes or longer to further cure the relief image formed upon development. After development and any post-development cure, the substrate surface bared by development may then be selectively processed, for example chemically etching or plating substrate areas bared of photoresist in accordance with procedures known in the art. Suitable etchants include a hydrofluoric acid etching solution and a plasma gas etch such as an oxygen plasma etch.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference. The following non-limiting examples are illustrative of the invention.

#### Examples 1-4: Photoresist preparation and lithographic processing

##### Example 1.

A photoresist of the invention is prepared by mixing in ethyl lactate solvent: 1) a terpolymer that consists of 65 mole percent polymerized hydroxystyrene units, 15 mole percent styrene units, and 20 mole percent t-butylacrylate units; 2) a photoacid generator of di(t-butylphenyl)iodonium ortho-trifluoromethylsulfonate; and 3) tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The photoacid generator was present in an amount of 8 weight percent based on total weight of the terpolymer, photoacid generator and tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The resist is formulated at 5 weight percent solids.



- 21 -

The formulated resist composition is spin coated onto HMDS vapor primed silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 90°C for 60 seconds to provide a coating layer of 0.1 micron thickness. The resist coating layer is exposed through a photomask to e-beam radiation. The exposed coating layers are post-exposure baked at 110°C. The coated wafers are then treated with 0.26N aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer and provide a relief image. The developed relief image was 100 nm dense lines/spaces. Those 100 nm lines were well resolved and showed general absence of line edge roughness.

Example 2.

A photoresist of the invention is prepared by mixing in ethyl lactate solvent: 1) a terpolymer that consists of 65 mole percent polymerized hydroxystyrene units, 20 mole percent styrene units, and 15 mole percent t-butylacrylate units; 2) a photoacid generator of di(t-butylphenyl)iodonium ortho-trifluoromethylsulfonate; and 3) tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The photoacid generator was present in an amount of 8 weight percent based on total weight of the terpolymer, photoacid generator and tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The resist is formulated at 5 weight percent solids.

The formulated resist composition is spin coated onto HMDS vapor primed silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 90°C for 60 seconds to provide a coating layer of 0.1 micron thickness. The resist coating layer is exposed through a photomask to EUV radiation having a wavelength of about 15 nm. The exposed coating layers are post-exposure baked at 110°C. The coated wafers are then treated with 0.26N aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer and provide a relief image.

Example 3.

A photoresist of the invention is prepared by mixing in ethyl lactate solvent: 1) a terpolymer that consists of 65 mole percent polymerized hydroxystyrene units, 20 mole percent styrene units, and 15 mole percent t-butylacrylate units; 2) a photoacid generator of di(t-butylphenyl)iodonium ortho-trifluoromethylsulfonate; and 3)

- 22 -

tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The photoacid generator was present in an amount of 8 weight percent based on total weight of the terpolymer, photoacid generator and tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The resist is formulated at 12.5 weight percent solids.

The formulated resist composition is spin coated onto HMDS vapor primed silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 90°C for 60 seconds to provide a coating layer of 0.4 micron thickness. The resist coating layer is exposed through a photomask to EUV radiation having a wavelength of about 15 nm. The exposed coating layers are post-exposure baked at 110°C. The coated wafers are then treated with 0.26N aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer and provide a relief image.

Example 4.

A photoresist of the invention is prepared by mixing in ethyl lactate solvent: 1) a terpolymer that consists of 72 mole percent polymerized hydroxystyrene units, 8 mole percent styrene units, and 20 mole percent t-butylacrylate units; 2) a photoacid generator of di(t-butylphenyl)iodonium ortho-trifluoromethylsulfonate; and 3) tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The photoacid generator was present in an amount of 8 weight percent based on total weight of the terpolymer, photoacid generator and tetrabutylammonium hydroxide lactate salt. The resist is formulated at 5 weight percent solids.

The formulated resist composition is spin coated onto HMDS vapor primed silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 90°C for 60 seconds to provide a coating layer of 0.1 micron thickness. The resist coating layer is exposed through a photomask to e-beam radiation. The exposed coating layers are post-exposure baked at 110°C. The coated wafers are then treated with 0.26N aqueous tetrabutylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer and provide a relief image.

- 23 -

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it is understood that variations and modifications can be effected without departing from the spirit or scope of the invention as set forth in the following claims.

- 30 -

## 1 Abstract

Photoresists are provided that are useful for imaging with high energy radiation sources, such as EUV, electron beam, ion beam and x-ray radiation. Resists of the invention can exhibit enhanced sensitivity and resolution upon such high energy imaging. In a first aspect, preferred resists of the invention can be characterized in part as having a high concentration of photoacid generator compound(s) relative to other resist components. In a further aspect, chemically-amplified positive-acting photoresists are provided that exhibit enhanced photoacid generation efficiency upon high energy exposures.

## 2 Representative Drawing

Nothing